第 37 卷 第 4 期
1994 年 11 月

昆 虫 学 报
ACTA ENTOMOLOGICA SINICA

Vol. 37, No. 4
Nov., 1994

猪毛蒿精油杀虫的有效成分*

徐汉虹 赵善欢
（华南农业大学昆虫毒理研究室，广州 510642）

周 俊 丁靖垲 喻学俭
（中国科学院昆明植物研究所植物化学开放实验室，昆明 650204）

摘要 生物活性筛选试验表明，菊科植物猪毛蒿（*Artemisia scoparia* Waldst. et Kitag）全草精油具杀虫活性。采用 GC-MS 方法分析了猪毛蒿精油的化学成分。共检出 92 个成分，鉴定了其中 46 个成分。通过柱层析分离出主成分，经各种波谱分析鉴定为1-苯基-2,4-己二炔。活性跟踪结果表明，1-苯基-2,4-己二炔为猪毛蒿精油中的主要杀虫成分。

关键词 猪毛蒿 精油 杀虫活性 1-苯基-2,4-己二炔

为了开发无公害的植物性杀虫剂，并从植物中找到一些结构相对简单的杀虫化合物，为农药仿生合成提供先导化合物，作者自 1988 年以来，对 88 种植物精油进行了生物活性测定，首次发现猪毛蒿精油对储粮害虫有很高的杀虫活性（徐汉虹等，1993）。

猪毛蒿（*Artemisia scoparia* Waldst. et Kitag）为菊科蒿属植物，一年或二年生草本，在我国各地分布（中国科学院植物研究所，1975）。猪毛蒿精油的杀虫活性及其有效成分尚未见报道。本研究通过对猪毛蒿精油进行成分分析，配合活性跟踪试验找出有效成分，为杀虫剂的仿生合成提供先导化合物，为合理利用猪毛蒿资源提供依据。

材 料 与 方 法

1. 猪毛蒿 1991年 8 月采自青海省西宁市郊，由室内自然晾干的全草经水蒸气蒸馏而得精油，为黄绿色液体。出油率为 0.36%。

2. GC-MS 测定 Finnigan 4510 型 GC-MS 仪。色谱柱为 SE-54，30m × 0.25 mm。柱温80℃ $\xrightarrow{3℃/分}$ 200℃。气化室温度 230℃，柱前压 147.099KPa，检测器 FID，分流比 20:1。EI:70eV，发射电流 0.25mA，倍增电压 1300V，扫描周期 1秒。数据处理使用 INCOS 系统。各分离组分首先通过 NIH/EPA/MS DS 计算机谱库（美国国家标准局谱库）进行检索，并与在实验室用标准已知化合物进行 GC/MS/DS 分析后制作的标准谱库的谱图及保留时间相核对，参照有关文献（Heller 等，1978、1980；Stenhagen 等，1974）对各质谱图进行解析来确认。

3. GC-IR 测定 HP5890A GC/FTIR FTS-40 气相色谱-红外光谱联用仪。色谱柱为 SE-52 Hp-5 石英弹性毛细管柱，50m × 0.32mm；载气为氮气，27ml/分，柱温 80℃（恒定 5 分钟）$\xrightarrow{3℃/分}$ 210℃；检测器 FID，检测器、进样口及接口温度均为 220℃。光谱

本文于 1993 年 1 月收到。
* 中国科学院昆明植物研究所植物化学开放实验室资助课题。

分辨率 $8cm^{-1}$；光谱范围 4000—$700cm^{-10}$ 时间分辨 1 秒$^{-1}$。傅立叶红外光谱检测器为 DTGS。红外标准谱库为 Sadtler 红外蒸气相图谱库。

4. GC 测定 Shimadzu GC-9A 型气相色谱仪，条件同 2。通过归一化法进行定量。

5. IR 测定 Perkin-Elmer 577 型红外分光仪，涂膜法。

6. UV 测定 Beckman DU-7 型紫外分光仪，溶剂为石油醚。

7. NMR 测定 Brüker AM-400 型核磁共振仪，内标 TMS，溶剂 $CDCl_3$。

8. 杀虫活性试验 采用饲料拌药法。按照重量百分比称取一定量的精油或其流分，用丙酮稀释后拌入小麦中。待丙酮自然挥发后，分装入 3 个广口瓶中，每瓶接入羽化 15 天内的玉米象（*Sitophilus zeamais* (Motschulsky)）成虫 30 头（雌雄比为 1:1），7 天后筛出虫并检查存活率。继续观察带药小麦，待对照的 F_1 代虫全部处于成虫期时，检查 F_1 代虫数，计算繁殖抑制率。每隔 1 个月重新接一次虫，观察其持效期。繁殖抑制率按下列公式计算：

$$繁殖抑制率(\%)=\frac{对照虫数-处理虫数}{对照虫数}\times 100\%$$

杀虫试验在恒温养虫室内进行。温度：25±1℃，相对湿度 ＞70%，光照：12小时。

结 果 与 讨 论

从猪毛蒿全草蒸出的精油中，经 GC-MS 方法共检出了 92 个成分（图 1），我们鉴定了其中 45 个成分，占精油总量的 36.29%（见表 1）。但含量占精油总量 42.40% 的主要成分未能鉴定出，改用 GC-IR 方法也未能鉴定出该成分。采用硅胶柱层析（5% 乙酸乙酯石油醚洗脱）方法得到了该成分的纯品。对此化合物进行各项光谱测定，获得如下主要数据：

MS m/e(rel. int.): 154(M^+,100),153(M^+—H,70),139(M^+—CH_3,7),128(M^+—CH≡CH,13),115(M^+—C≡C—CH_3,13),77,76,63,51,39。

IR （涂膜）cm^{-1}:2250,2190和2130(C≡C);1600,1480,730(Ar),1460,1380(CH_3),1420(CH_2)。

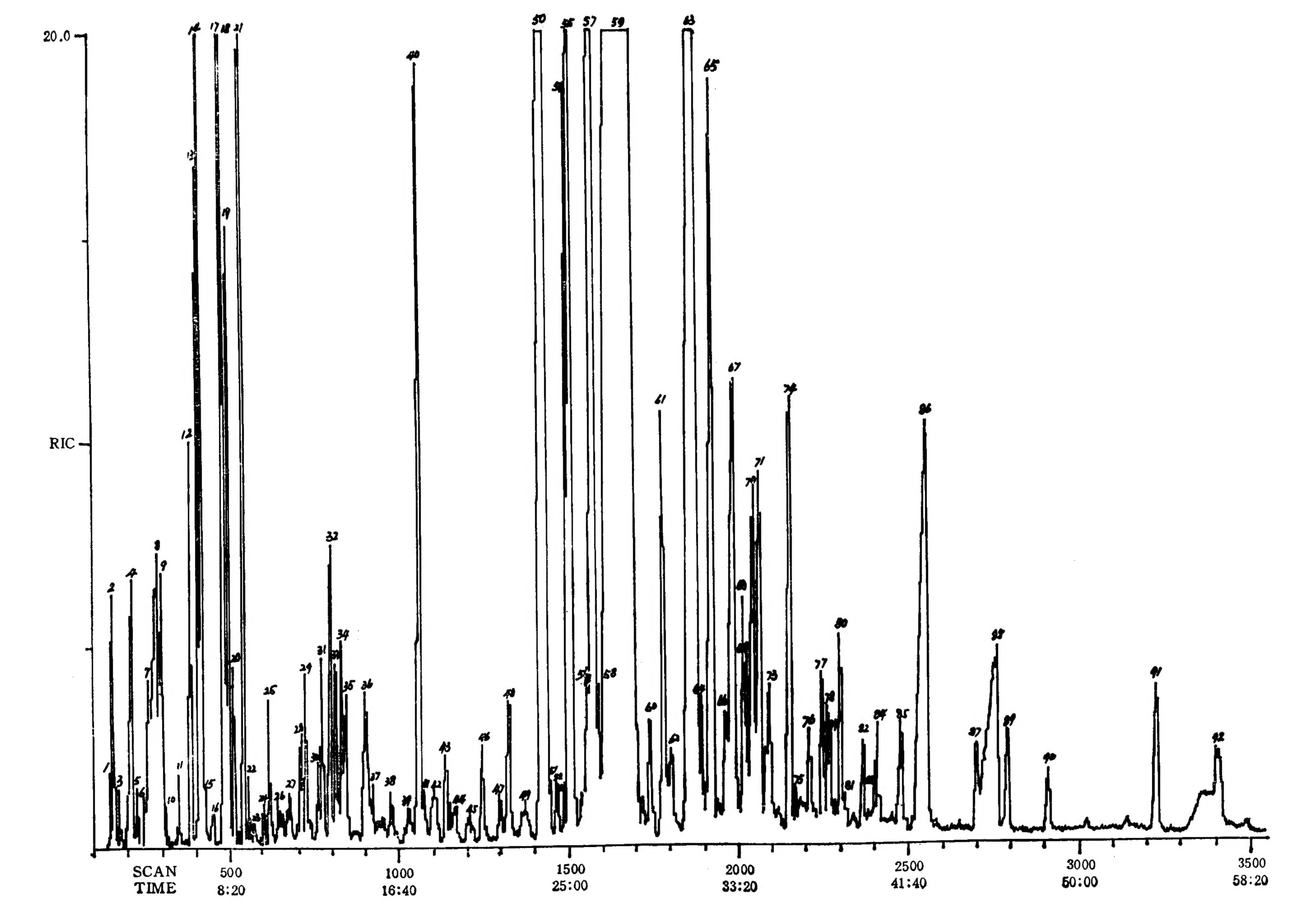
^1H—NMR ($CDCl_3$)(δ,ppm):1.88(3H,s,CH_3), 3.63(2H, s,—CH_2—),7.17—7.29(5H,m,H—Ar)

^{13}C—NMR ($CDCl_3$)(δ,ppm):4.13(q),25.52(t),64.52(s), 67.55(s),73.84(s),74.16(s),126.61(d),127.93(d),127.93(d),128.60(d),128.60(d),135.74(s)。

UV λ_{max}:240nm。

据此，鉴定该成分为 1-苯基-2,4-己二炔（见图 2）。经查对文献，发现红外光谱图与已报道的（中西香尔等，1984）完全一致。

由表 1 可知，除 1-苯基-2,4-己二炔外，含量较高的尚有 β-丁香烯（10.28%），α-姜黄烯（3.70%）和蛇麻烯（2.97%）等。为了明确是一些精油成分共同作用而具生物活性还是某一精油组分具杀虫作用，我们采用硅胶柱层析法将猪毛蒿精油分成 5 段：1—7、8—35（不含 1-苯基-2,4-己二炔）、36—54（含1-苯基-2,4-己二炔 95.49%）、55—60（含 1-苯基-2,4-己二炔 91.72%）和61— （含1-苯基-2,4-己二炔 28.14%）。用玉米象进行活性跟



20.0
RIC
SCAN
TIME
500
8:20
1000
16:40
1500
25:00
2000
33:20
2500
41:40
3000
50:00
3500
58:20

表 1 猪毛蒿精油的化学成分

峰号	化 合 物	保留时间	峰面积积分	含量(%)
2	乙酸 acetic acid	2:42	19161	0.26
3	苯 benzene	2:59	3589	0.05
4	异丁酸 isobutyric acid	3:38	35939	0.49
6	2-糠醛 2-furaldehyde	4:13	3563	0.05
7	4-甲基-3-戊烯醛 4-methyl-3-pentenal	4:27	23375	0.32
8	异戊酸 isopentanoic acid	4:55	79224	1.09
9	2-甲基丁酸 2-methylbutyric acid	5:08	40690	0.56
10	戊酸 pentanoic acid	5:15	2466	0.03
11	α-蒎烯 α-pinene	5:54	3964	0.05
12	苯甲醛 benzaldehyde	6:28	32672	0.45
13	β-蒎烯 β-pinene	6:54	49818	0.68
14	月桂烯 myrcene	7:03	109665	1.51
17	对-聚伞花素 *p*-cymene	8:06	137706	1.89
18	柠檬烯 limonene	8:13	52849	0.73
19	1,8-桉叶素 1,8-cineole	8:20	36250	1.50
20	反-β-罗勒烯 *trans*-β-ocimene	8:35	10258	0.14
21	Δ^4-蒈烯 Δ^4-carene	9:04	57499	0.79
22	苯乙酮 acetophenone	9:17	5670	0.08
28	松香芹醇 pinocarveol	11:56	11813	0.16
29	樟脑 camphor	12:08	13536	0.19
31	龙脑 borneol	12:57	16123	0.22
32	松油烯-4-醇 terpinen-4-ol	13:21	27027	0.37
33	对-聚伞花-2-醇 *p*-cymen-2-ol	13:37	20484	0.28
34	α-松油醇 α-terpineol	13:53	19297	0.27
35	桃金娘烯醇 myrtenol	14:06	18087	0.27
36	乙酸邻甲氧基苯酚酯 *o*-methoxyphenyl acetate	15:04	32513	0.45
38	香叶醇 geraniol	16:14	5828	0.08
40	乙酸乙基麦芽酚酯 ethylmalacetate	17:44	105468	1.45
46	丁香酚 eugenol	20:48	15463	0.21
47	α-澄椒烯 α-cubebene	21:38	7900	0.11
48	1-苯基-2,5-环己二烯 1-benzyl-2,5-cyclohexadiene	22:06	22750	0.31
50	β-丁香烯 β-caryophyllene	24:03	748025	10.28
53	香叶基丙酮 geranylacetone	24:50	4661	0.06
54	顺-β-金合欢烯 *cis*-β-farnesene	25:03	59326	0.81
55	蛇麻烯 humulene	25:20	216535	2.97
57	α-姜黄烯 α-curcumene	26:23	269027	3.70
59	1-苯基-2,4-已二炔 1-phenyl-2,4-pentadiyne	28.20	3086440	42.40
68	β-桉醇 β-eudesmol	33:40	25539	0.35
74	金合欢醇 farnesol	36:00	60689	0.83
84	六氢金合欢基丙酮 hexahydrofarnesylacetone	40:14	7152	0.10
85	1,1,4,4-四甲基-6,7-二乙基-1,2,3,4-四氢萘 1,1,4,4-tetramethyl-6,7-diethyl-1,2,3,4-tetrahydronaphalene	41:27	15105	0.21

续表 1

峰号	化　合　物	保留时间	峰面积积分	含量(%)
87	邻苯二甲酸二丁酯 dibutylphthalate	45:07	15441	0.21
88	棕榈酸 palmitic acid	46:10	94355	1.30
89	85 号峰异构体	46:39	19152	0.26
91	叶绿醇 phytol	53:56	28653	0.39
92	亚麻酸甲酯 methyl linolenate	56:53	58041	0.80

表 2　猪毛蒿精油的不同流分对玉米象的生物活性*　　1991—1992，广州

流分	用药量(W/W %)	第 1 次接虫 平均死亡率(%)	第 1 次接虫 F_1 代虫数(头)	第 1 次接虫 繁殖抑制率(%)	第 2 次接虫 平均死亡率(%)	第 2 次接虫 F_1 代虫数(头)	第 2 次接虫 繁殖抑制率(%)	第 3 次接虫 平均死亡率(%)	第 3 次接虫 F_1 代虫数(头)	第 3 次接虫 繁殖抑制率(%)	第 4 次接虫 死亡率(%)
CK		0	278.00 A		1.1	255.33 A		0	232.67		0
1—7	0.2	16.67 C	212.00 B	23.74	17.24 C	109 C	57.31				
8—35	0.2	3.33 DE	207.00 B	25.54	4.60 DE	196.33 B	23.11				
36—54	0.02	4.45 DE	0 C	100	5.77 DE	22.67 F	91.12				
	0.1	70.00 B	0 C	100	100 A	0 G	100	100	0	100	95.38
55—60	0.02	8.89 CDE	0 C	100	13.95 CD	48.67 E	80.94				
	0.1	71.11 B	0 C	100	100 A	0 G	100	100	0	100	
61—	0.02	1.11 E	0 C	100	2.30 E	78.00 D	69.45				
	0.2	12.22 CD	0 C	100	16.95 C	8.33 FG	96.74	50.57			52.24
原油	0.2	85.56 A	0 C	100	100 A	0 G	100	67.39	0	100	78.65

* 第 1 次接虫为拌药后第 2 天，第 2 次接虫为拌药后第 34 天，第 3 次接虫为拌药后第 65 天，第 4 次接虫为拌药后 120 天；表内数据为 3 次重复平均值；纵列数据后字母相同者，示在 5%水平上差异不显著(DMRT)。

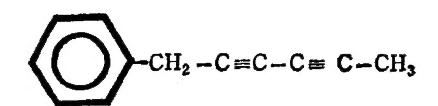


图2　1-苯基-2,4-己二炔的结构式

踪试验，结果见表 2。从表 2 所知，玉米象的死亡率与 1-苯基-2,4-己二炔的含量成正相关。不含 1-苯基-2, 4-己二炔的流分对玉米象没有明显的生物活性。第 1 次接虫时，含有 1-苯基-2, 4-己二炔的流分对玉米象的繁殖抑制率达到了 100%。34 天后第 2 次接虫时，则只有 0.1%36—54 段和 0.1%55—60 段两个 1-苯基-2,4-己二炔含量高达 90%以上流分维持 100%的繁殖抑制率，与 0.2%的原油效果相当。由此可以肯定，1-苯基-2, 4-己二炔为猪毛蒿精油的主要杀虫成分。

本试验中发现，拌药与接虫的时间间隔越长，玉米象的死亡率越高。如下列处理第1、2、3次接种玉米象的死亡率：0.1%36—54 段为 70.0%、100%、100%；0.1%55—60 段为 71%、100%、100%。这反映出1-苯基-2,4-己二炔的生物活性有一个激活的过程。1-苯基-2,4-己二炔是否象 Arnason 等(1986)报道的 PHT (Phenylheptatriyne) 等聚乙炔类化合物一样具有光活化的特点，进一步的试验证实了这一点(徐汉虹和赵善欢，1993)。

猪毛蒿在我国长期作为中草药使用，可见其对人是安全的。1-苯基-2，4-己二炔结构简单，易于人工合成，可以发展成一类高效安全的新型杀虫剂。猪毛蒿采收容易，出油率高，资源遍布全国，在青藏高原尤为丰富，具有较高的开发价值。如能加以利用，不仅解决了天然杀虫剂的资源问题，而且会促进当地经济的发展。值得进一步研究。

参 考 文 献

中国科学院植物研究所 1975 中国高等植物图鉴。第四册。科学出版社。

徐汉虹、赵善欢 1993 猪毛蒿精油的杀虫活性研究。华南农业大学学报 14(1): 97—102。

中西香尔、P. H. 索罗曼(王绪明译) 1984 红外光谱分析 100 例。科学出版社。

Arnason, J. T. et al. 1986 Phototoxicity of naturally occurring and synthetic thiophene and acetylene analogues to mosquito larvae. *Phytochemistry* 25(7):1609—11.

Heller, S. R. et al. 1978 EPA NIH mass spectral database. Washington: USA Government Printing Office.

Heller, S. R. et al. 1980 EPA NIH mass spectral database supplement I. Washington: USA Government Printing Office.

Stenhagen, E. et al. 1974 Registry of mass spectral data. N. Y. John Wiley and Sons. New York.

THE INSECTICIDAL CONSTITUENT OF ESSENTIAL OIL FROM *ARTEMISIA SCOPARIA*

Xu Han-hong Chiu Shin-foon

(*South China Agricultural University, Guangzhou* 510642)

Zhou Jun Ding Jing-kai Yu Xue-jian

(*Kunming Institute of Botany, Academia Sinica, Kunming* 650204)

The insecticidal activity of the essential oil from *Artemisia scoparia* (Asteraceae) against *Sitophilus zeamais* was determined. By means of GC-MS analysis, 92 constituents were separated from the essential oil and 46 of them were identified. The predominant component of the essential oil was isolated and identified to be 1-phenyl-2,4-hexadiyne which was found to be responsible for the insecticidal activity of the essential oil.

Key words *Artemisia scoparia*——essential oil——insecticidal activity——1-phenyl-2,4-hexadiyne